

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260413

(P2000-260413A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 M 2/16
C 08 J 9/00
// C 08 J 5/22

識別記号
C E S
C E S

F I
H 01 M 2/16
C 08 J 9/00
5/22

テーマコード(参考)
P 5 H 0 2 1
C E S A
C E S

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-63949

(22)出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 伊奈 康信

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 名倉 克守

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外1名)

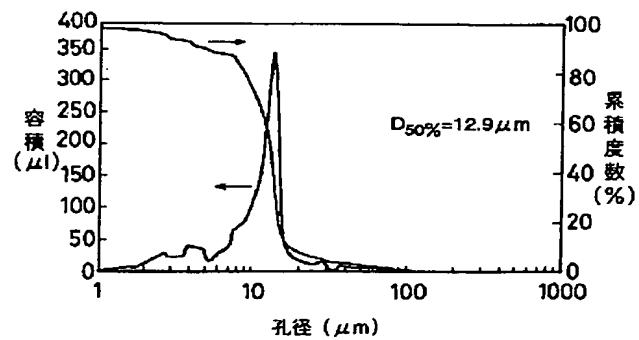
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用セパレータおよびこのセパレータを用いた電池

(57)【要約】

【課題】充填剤を用いて微多孔化を行う製法により得られた多孔質フィルムは、効率よく製造できるが、電池用セパレータとして用いるには、細孔の孔径分布が広すぎるものであった。

【解決手段】汎用の充填剤である炭酸カルシウムなどの無機粒子に代えて、熱可塑性樹脂シートよりも融点が高い樹脂粒子を用い、この樹脂粒子の90%以上において、最短径に対する最長径の比で示される形状因子を1~1.2の範囲とした。このように形状の均一性に優れた充填剤を用いて熱可塑性樹脂シートの微多孔化を行った。こうして作製した電池用セパレータの細孔は、例えば平均孔径を10~100μm、変動係数を90%以下とすることことができた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂シートと樹脂粒子とを含み、前記樹脂粒子が前記熱可塑性樹脂シートに接触した状態で前記熱可塑性樹脂シートを延伸することにより前記熱可塑性樹脂シートに細孔が形成された電池用セパレータであって、前記樹脂粒子の融点が前記熱可塑性樹脂の融点よりも高く、かつ90%以上の前記樹脂粒子において、最小径に対する最大径の比が1~1.2の範囲にあることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】 樹脂粒子の平均粒子径が10μm~100μmである請求項1に記載の電池用セパレータ。

【請求項3】 樹脂粒子の粒子径分布についての変動係数が50%以下である請求項1または2に記載の電池用セパレータ。

【請求項4】 細孔の平均孔径が10μm~100μmであり、細孔の孔径分布についての変動係数が90%以下である請求項1~3のいずれかに記載の電池用セパレータ。

【請求項5】 熱可塑性樹脂シートと樹脂粒子とを含み、前記樹脂粒子が前記熱可塑性樹脂シートに接触した状態で前記熱可塑性樹脂シートを延伸することにより前記熱可塑性樹脂シートに細孔が形成された電池用セパレータであって、前記細孔の平均孔径が10μm~100μmであり、前記細孔の孔径分布についての変動係数が90%以下であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項6】 樹脂粒子が、架橋度が4%以上の樹脂からなる請求項1~5のいずれかに記載の電池用セパレータ。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の電池用セパレータと、前記セパレータを介して配置された正極および負極とを備えたことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用セパレータに関し、特に、充填剤を使用して微多孔化した多孔質フィルムからなる電池用セパレータとこれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電池の正極と負極とを隔離するセパレータとしては、高分子材料の不織布が多用されている。しかし、不織布は、電解液の保液性が悪く、また、例えば過充電により電池の内部圧力が上がったときに必要とされる耐圧縮性も十分ではなかった。さらに、不織布では漉きムラが避けられず、厚さを十分に均一化できないという問題もあった。これらの問題を解決するために、樹脂シートを微多孔化した多孔質フィルムをセパレータとすることも提案されている。

【0003】 多孔質フィルムは、種々の分野で使用されており、その材料、製法も用途に応じて適宜選択されている。多孔質フィルムの製法としては、粒状の充填剤と

ともに膜を延伸して微多孔化する方法が広く実施されている。この方法は、具体的には、熱可塑性樹脂に粒状の充填剤を配合した原料を加熱溶融してシート状に成形し、これを延伸して充填剤との界面から熱可塑性樹脂シートを開裂させることにより行われる。この製法によれば、大量に生産されている安価な材料から、混練、押し出し成形、延伸という一般的な工程により、高速かつ連続的に多孔質フィルムを供給できる。この製法では、一般に、熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン系樹脂が、充填剤としては炭酸カルシウム、シリカなどの無機粒子が用いられている。

【0004】 充填剤として樹脂粒子を用いる方法も知られている。例えば、特開平9-176352号公報では、樹脂粒子を用いた場合にも延伸時の界面開裂を円滑に生じさせるために、ポリオレフィン樹脂（ポリプロピレン）および樹脂粒子とともに、 β 結晶型核剤を使用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 充填剤を用いて微多孔化を行う方法により製造された多孔質フィルムは、孔径のバラツキが大きくなる。例えば、吸湿剤を保持する通気性シートとして用いるのであれば、孔径のバラツキが大きくても、単位時間に所定量の気体が透過できれば問題はない。このため、上記製法による多孔質フィルムの孔径分布については、これまで十分に検討されていなかった。

【0006】 しかしながら、電池用セパレータとして用いる場合には、電池の性能を確保するために、多孔質フィルムの細孔の孔径分布が狭いことが要求される。上記

30 製法による多孔質フィルムは、経済的に優れた方法で供給できるにもかかわらず、特に高性能の電池に用いるセパレータとしては、実用に供することができる程度の性能を備えてはいなかった。

【0007】 そこで、本発明は、充填剤を用いて微多孔化する効率に優れた方法により製造することが可能であって、細孔の孔径分布も狭小化された電池用セパレータを提供し、さらに、このセパレータを用いた電池を提供することを目的とする。

【0008】

40 【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、本発明の電池用セパレータは、熱可塑性樹脂シートと樹脂粒子とを含み、前記樹脂粒子が前記熱可塑性樹脂シートに接触した状態で前記熱可塑性樹脂シートを延伸することにより前記熱可塑性樹脂シートに細孔が形成された電池用セパレータであって、前記樹脂粒子の融点が前記熱可塑性樹脂の融点よりも高く、かつ90%以上の前記樹脂粒子において、最小径に対する最大径の比が1~1.2の範囲にあることを特徴とする。

【0009】 このセパレータでは、形狀のバラツキが小さい樹脂粒子群によりシートの開裂が行われて細孔が形

成されるため、細孔の孔径分布が小さくなる。したがつて、電池用セパレータとして実用的な多孔質フィルムとなる。なお、樹脂粒子の径の比は、例えば走査型電子顕微鏡により観察すれば、確認することができる。

【0010】また、充填剤として樹脂粒子を用いているため、炭酸カルシウム粒子のようにアルカリ電解液との化学反応が進行しやすいという問題もない。

【0011】本発明の電池用セパレータにおいては、樹脂粒子の平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすると、必要な透過性能を確保しやすくなる。一方、平均粒子径を $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすると、薄いセパレータを製造するときに有利となる。

【0012】また、本発明の電池用セパレータにおいては、樹脂粒子の粒子径分布についての変動係数（標準偏差／平均値）が50%以下であることが好ましい。熱可塑性樹脂シートを充填剤とする粒子とともに延伸すると、粒子径が大きい粒子との界面から順に開裂が始まる。粒子径がごく小さい粒子は開裂には寄与しない。したがって、細孔の孔径分布を小さくするためには、粒子の粒子径分布も、上記程度に狭いことが好ましい。

【0013】本発明の電池用セパレータは、具体的には、細孔の平均孔径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均孔径が小さすぎると、電池の性能の確保に必要なセパレータの透過性能が得難くなる。その一方、径が大きすぎる細孔は、正極と負極との短絡の原因となりやすい。細孔の孔径分布についての変動係数は、90%以下であることが好ましい。

【0014】本発明の別の電池用セパレータは、熱可塑性樹脂シートと樹脂粒子とを含み、前記樹脂粒子が前記熱可塑性樹脂シートに接触した状態で前記熱可塑性樹脂シートを延伸することにより前記熱可塑性樹脂シートに細孔が形成された微多孔性の電池用セパレータであって、前記細孔の平均孔径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記細孔の孔径分布についての変動係数が90%以下であることを特徴とする。

【0015】このような細孔を備えた多孔質フィルムは、電池用セパレータとして好適である。このセパレータは、上記に記載の程度に、形状のバラツキが小さい樹脂粒子を用いて作製することができる。

【0016】また、本発明の電池用セパレータにおいては、樹脂粒子が、架橋度が4%以上の樹脂からなることが好ましい。

【0017】本発明の電池は、上記セパレータと、このセパレータを介して配置された正極および負極とを備えていることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリカーボネ

ート、エチレン-ビニルアルコール共重合型樹脂などの樹脂を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレンが好ましい。

【0019】充填剤とする樹脂粒子としては、超高分子量ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリート、ポリフェニレンサルファイド、メラミン、ベンゾグアナミン、ポリスルホン、ポリアリルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、エポキシ樹脂などを用いることができる。樹脂粒子としては、ポリスチレンが好ましい。また、必要に応じて、樹脂粒子には表面処理を施してもよい。

【0020】樹脂粒子の融点は、熱可塑性樹脂の融点よりも高いことが好ましく、例えば、 20°C 以上高いことが好ましい。

【0021】樹脂粒子の平均粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $10\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいこと、特に $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらには $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0022】 90% 以上の樹脂粒子は、略球状であって、最も短い径に対する最も長い径の比率が $1 \sim 1.2$ であることが好ましい。また、この範囲の比率を有する樹脂粒子が 95% 以上であることがさらに好ましい。大部分が真球に近い形状の樹脂粒子群を用いることにより、多孔質フィルムの細孔の孔径分布のピークを、従来よりも鋭く立ち上げることができる。

【0023】樹脂粒子の粒子径分布は、その変動係数が 50% 以下であることが好ましい。上記ピークをさらに鋭くできるからである。

【0024】樹脂粒子は、架橋度が4%以上、特に4~10%の樹脂から構成することが好ましい。このような架橋樹脂を用いると、熱可塑性樹脂と樹脂粒子とを混練して押し出し成形するときに、両方の融点が近接していても、樹脂粒子が溶融する可能性を小さくすることができる。なお、架橋度が10%を超えると、樹脂粒子は硬くなるが脆くなるため、混練押し出し成形の際に、粒子が割れるおそれが生じる。

【0025】上記に例示したような熱可塑性樹脂と樹脂粒子とを使用して多孔質フィルムが作製される。多孔質フィルムの作製には、粒子を用いて熱可塑性樹脂シートを開裂させて微多孔化する方法が適用される。具体的な方法としては、特に制限されず、従来から用いられてきた方法を適用すればよい。ここでは、その一例について以下に概略を説明する。

【0026】熱可塑性樹脂と樹脂粒子とは、例えば、体積比で $90:10 \sim 30:70$ となるように配合することが好ましい。原料には、さらに酸化防止剤、核剤、炭化水素系のパラフィンやワックス、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系などの滑剤などを適宜添加してもよい。十分に混合された後、原料は、造粒

され、さらに押し出し機により成膜される。この膜は、さらに、一軸または二軸方向に延伸されて微多孔化される。成膜は、熱可塑性樹脂の融点を超え、樹脂粒子の融点未満の温度で行なうことが好ましく、延伸は熱可塑性樹脂の融点以下の温度で行なうことが好ましい。

【0027】多孔質フィルムの膜厚は、特に制限されないが、 $30\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。必要な強度などを保持できる範囲において膜厚が薄いほうが電池の高容量化には有利だからである。また、多孔質フィルムの空孔率は50%以上、特に60%以上が好ましい。このように高い空孔率は、電池の性能向上に有利だからである。

【0028】上記の樹脂粒子を用いれば、樹脂粒子との界面から開裂して形成された多孔質フィルムの細孔の孔径分布は小さくなる。孔径分布は、具体的には、変動係数が90%以下であることが好ましい。上記変動係数は、50%以下であることがさらに好ましく、40%以下であることが最も好ましい。また、細孔の平均孔径は $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $15\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0029】上記多孔質フィルムは、各種電池においてセパレータとして利用できるが、特にニッケル-水素電池のセパレータとして好適である。ニッケル-水素電池の一例を図1に示す。図1に示した円筒型のニッケル-水素2次電池は、シート状の正極板1、セパレータ2、負極板3を含む積層体を渦巻き状に巻回し、これを電解液とともに電槽(電池負極)9に収納して構成されている。電池の上部は、正極集電体4や安全弁5を介して、キャップ(電池正極)6を備えた封口板7により封止されている。また、封口板7と電槽9との間は絶縁ガスケット8により電気的な絶縁が確保されている。

【0030】セパレータ以外の電池を構成する各部材としては、従来から用いられてきたものを持て制限することなく使用することができる。例えば、正極板1としては水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)などが、負極板2としては水素吸蔵合金であるミッシュメタルニッケル(Mn-Ni)合金などが、電解液としては水酸化カリウム(KOH)や水酸化リチウム(LiOH)の水溶液などが用いられる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0032】以下の実施例において、多孔質フィルムの孔径分布は、フィルムの細孔に水銀を圧入していくときの圧力と圧入量との関係から測定した。フィルムの細孔に水銀を圧入する際に必要な圧力は、細孔の孔径と水銀の表面張力とに依存するから、両者の関係から多孔質フィルムの孔径分布を求めることができる。なお、孔径分布の測定に用いた装置は、ユアサアイオニクス社製「オートスキャン33ポロシメータ」である。

【0033】また、粒子径の分布は、コールターカウンターにより測定した数値である。

【0034】(実施例1)熱可塑性樹脂としてはポリプロピレン(融点 $154\text{ }^\circ\text{C}$ 、メルトフローインデックス(以下、「M1」という) 7.5 g/10分)を、樹脂粒子としては平均粒子径(公称)が $17\text{ }\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子(架橋度7%；積水化成品工業製「テクポリマー：SBX-17」)を用いた。

【0035】走査型電子顕微鏡で観察したところ、この10樹脂粒子のほぼ100%、少なくとも95%は、最短に対する最長辺の比が $1 \sim 1.2$ の範囲にある略真球であった。また、この樹脂粒子の粒子径分布を測定したところ、図2のような曲線が得られた。この測定から、この樹脂粒子の粒子径については、平均粒子径 $15.2\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン粒子径 $15.7\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $6.16\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数40.5%)であることが確認された。

【0036】ポリプロピレン60体積(vol)%とポリスチレン粒子40vol%とを混合し、2軸混練機で混合した後に、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ で押し出し機により成膜した。得られた膜を2軸延伸機により、延伸温度を $110\text{ }^\circ\text{C}$ として、 $4.5 \times 4 \sim 5$ 倍に延伸した。得られた多孔質フィルムの膜厚は、 $180\text{ }\mu\text{m}$ であり、空孔率は84%であった。

【0037】この多孔質フィルムについて、孔径分布を測定した。結果を図3に示す。図3の曲線より、このフィルムの細孔は、平均孔径 $13.2\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン孔径 $12.9\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数80%)であることが確認された。

【0038】(実施例2)樹脂粒子として、平均粒子径(公称)が $17\text{ }\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子(架橋度7%；積水化成品工業製「SBX-17」)を用い、延伸倍率を 4×4 倍とした点を除いては、実施例1と同様にして、多孔質フィルムを作製した。なお、この樹脂粒子の粒子径分布を測定したところ、平均粒子径 $15.2\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン粒子径 $15.7\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数41%)であった。また、この樹脂粒子も、ほぼ100%、少なくとも95%は、最短辺に対する最長辺の比が $1 \sim 1.2$ の範囲にある略真球であった。

【0039】こうして得た多孔質フィルムについて、孔径分布を測定した。結果を図4に示す。図4の曲線より、平均孔径 $13.2\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン孔径 $11.1\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数80%)であることが確認された。なお、この多孔質フィルムの膜厚は $150\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は82%であった。

【0040】(実施例3)樹脂粒子として、平均粒子径(公称)が $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子(架橋度7%；ガソル化成製「ガソルバール：GS-5005」)を用い、延伸倍率を 4×4 倍とした点を除いては、実施例1と同様にして、多孔質フィルムを作製した。なお、この50樹脂粒子の粒子径分布を測定したところ、平均粒子径4

7. $5\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン粒子径 $4.9\text{, }6\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.5\text{, }2\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数 3.2%) であった。

【0041】こうして得た多孔質フィルムについて、孔径分布を測定した。結果を図5に示す。図5の曲線より、平均孔径 $5.5\text{, }3\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン孔径 $5.1\text{, }7\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.9\text{, }2\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数 3.5%) であることが確認された。なお、この多孔質フィルムの膜厚は $2.00\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 8.4% であった。

【0042】(比較例1) 充填剤として炭酸カルシウムを用い、実施例1と同様にして多孔質フィルムを作製した。ただし、配合比は、ポリプロピレン 5.5 vol% に対して、炭酸カルシウム 4.5 vol% とした。また、用いた炭酸カルシウム粒子の平均粒子径は $1.9\text{ }\mu\text{m}$ である。走査型電子顕微鏡で観察したところ、炭酸カルシウム粒子の形状は、全く不定形であった。炭酸カルシウム粒子は、一般に、複数回の粉碎の工程を経て製造されるため、分級した後にも、その形状のバラツキは極めて大きいものになる。

【0043】得られた多孔質フィルムについて、孔径分布を測定した。結果を図6に示す。図6の曲線より、平均孔径 $2.1\text{, }3\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン孔径 $1.2\text{, }9\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.0\text{, }9\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数 9.8%) であることが確認された。なお、この多孔質フィルムの膜厚は $2.50\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 7.0% であった。

【0044】(比較例2) ニッケル-水素二次電池のセパレータとして多用されているポリプロピレン不織布(厚さ $2.30\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 6.0%) について、上記と同様に、孔径分布を測定した。結果を図7に示す。

【0045】図7の曲線より、平均孔径 $2.1\text{, }3\text{ }\mu\text{m}$ 、メジアン孔径 $1.6\text{, }0\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.9\text{, }5\text{ }\mu\text{m}$ (変動係数 9.2%) であることが確認された。

【0046】以上のように、上記実施例によれば、比較例により得られた多孔質フィルムまたは不織布よりも孔径分布が狭い多孔質フィルムが得られることがわかる。

【0047】なお、上記実施例では、フィルム成形の前後において、用いた樹脂粒子の形状や粒子径には変化が

ないことも確認された。

【0048】上記実施例により得られた多孔質フィルムをセパレータとして、図1に示したと同様のニッケル-水素電池を製造したところ、不織布をセパレータとする従来の電池と比べて遜色のない性能を示す電池を得ることができた。このフィルムは、電解液の保液性において不織布よりも優れていた。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
10 ピークが鋭い孔径分布を有し、効率に優れた方法により
製造できる電池用セパレータを提供することができる。
このセパレータは、不織布よりも薄く均一な厚さに成膜
することもできるから、高容量の電池の作製に特に有利
である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電池の一形態(ニッケル-水素電池)の構造を示す断面図である。

【図2】 本発明のセパレータに用いられる樹脂粒子の一例の粒子径分布を示す図である。

20 【図3】 本発明のセパレータの孔径分布の一例を示す図である。

【図4】 本発明のセパレータの孔径分布の別の例を示す図である。

【図5】 本発明のセパレータの孔径分布のさらに別の例を示す図である。

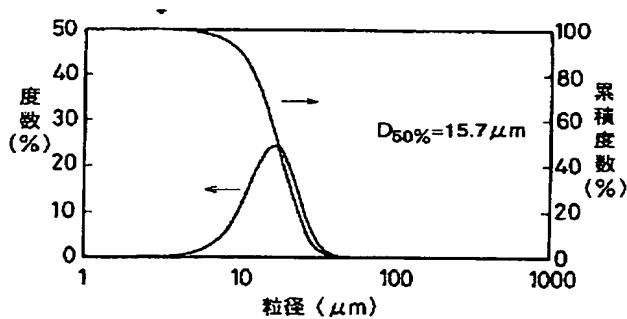
【図6】 従来の製法により製造されたセパレータの孔径分布の一例を示す図である。

【図7】 従来、セパレータとして用いられてきた不織布の孔径分布の一例を示す図である。

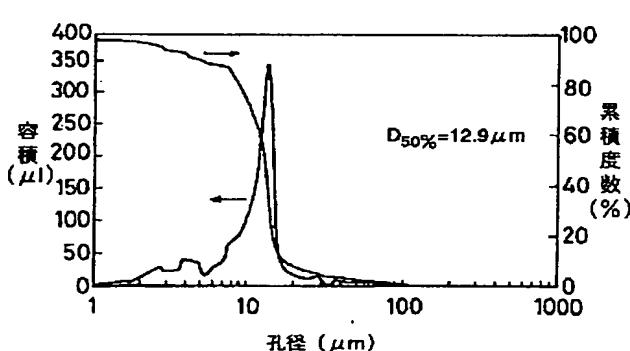
【30 符号の説明】

- 1 正極板
- 2 セパレータ
- 3 負極板
- 6 キャップ(電池正極)
- 9 電槽(電池負極)

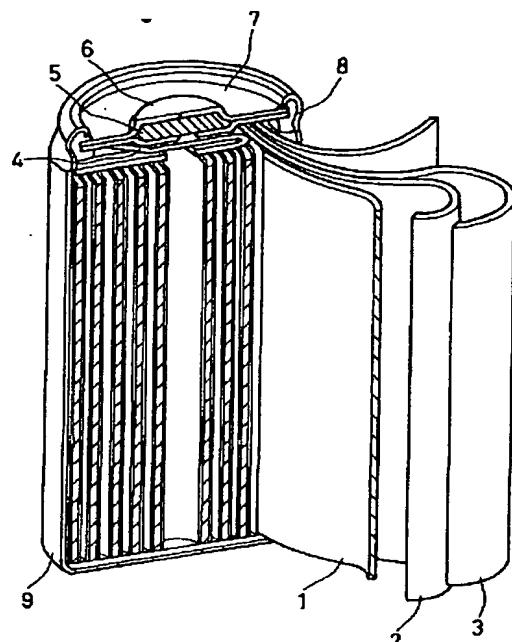
【図2】



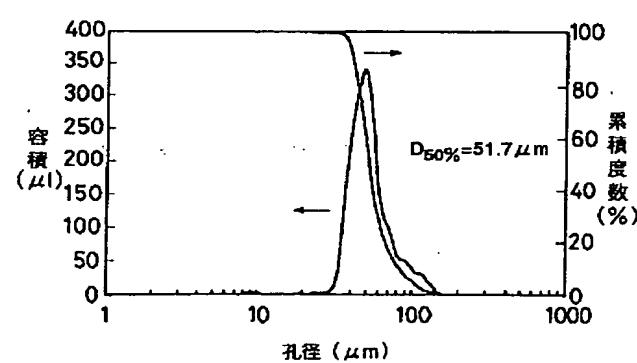
【図3】



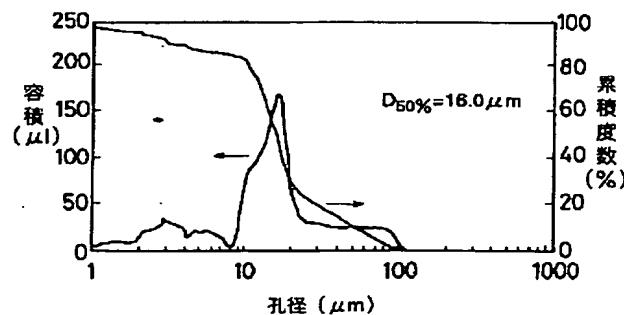
【図1】



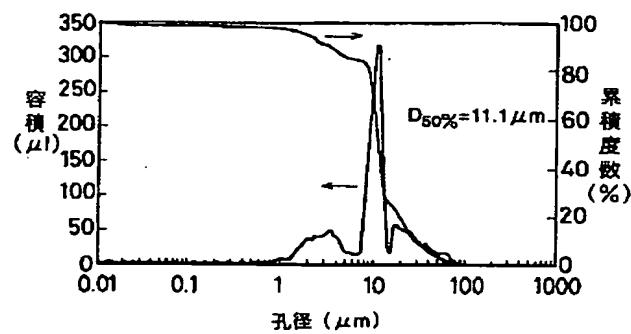
【図5】



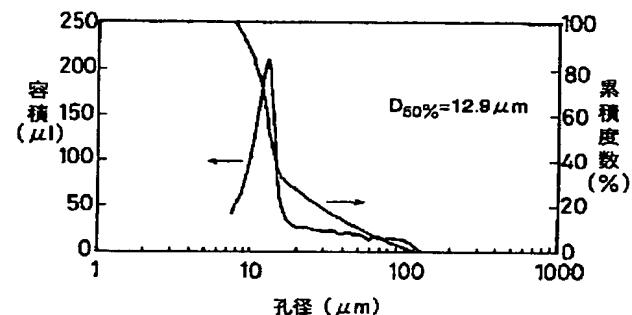
【図7】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 村手 健朗

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 高村 竜一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

F ターム(参考) 5H021 8B05 EE02 EE03 EE04 HH01
HH03 HH06